



AUSGEGEBEN AM
17. FEBRUAR 1933

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 570 472

KLASSE 12^o GRUPPE 16

138786 IVa/12^o

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 26. Januar 1933

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M. *)

Verfahren zur Darstellung von auf die Baumwolle ziehenden
und auf der Faser diazotierbaren Verbindungen

Zusatz zum Patent 565 478

Patentiert im Deutschen Reiche vom 25. Juli 1929 ab
Das Hauptpatent hat angefangen am 19. Januar 1928.

Das Hauptpatent 565 478 schützt ein Verfahren, darin bestehend, daß man mehrere Moleküle von Sulfonsäuren aromatischer Diaminoverbindungen, deren beide Aminogruppen nitrobenzoyliert sind, durch vorsichtige Reduktion miteinander verknüpft und die endständigen Nitrogruppen zu Aminogruppen reduziert. Die Molekülverknüpfung erfolgt durch den Übergang von je zwei Nitrogruppen in eine Azo- oder Azoxygruppe. Die so entstehenden neuen Verbindungen unterscheiden sich in ihren Eigenschaften wesentlich von den aus den Ausgangsstoffen durch energischere Reduktion erhältlichen und ihnen in der Konstitution entsprechenden Aminoverbindungen. Es liegen vermutlich Gemenge vor von Körpern, bei denen 2, 3, 4 und mehr Moleküle zusammengetreten sind.

Das Zusatzpatent 568 131 betrifft ein Verfahren zur Darstellung ähnlicher Verbindungen, das darin besteht, daß man mononitrobenzoylierte aromatische Diaminosulfonsäuren, deren zweite Aminogruppe substituiert sein kann, vorsichtig mit Reduktionsmitteln behandelt und gegebenenfalls in die Aminoverbindungen überführt. Oder man geht von mononitrobenzoylierten Aminonitroverbindungen aus, verknüpft sie durch vorsichtige Reduktion miteinander und reduziert die nicht an der Molekularverknüpfung beteiligten anderen Nitrogruppen zu Aminogruppen.

Wie nun weiter gefunden wurde, geben auch die entsprechenden Carbonsäuren aromatischer Diaminoverbindungen, ausgenommen die o-Diaminoverbindungen, deren beide Aminogruppen nitrobenzoyliert sind, oder Carbonsäuren mononitrobenzoylierter aromatischer Diaminoverbindungen oder mononitrobenzoylierter Aminonitroverbindungen durch vorsichtige Reduktion schwach gefärbte Verbindungen, die auf Baumwolle ziehen, sich auf der Faser diazotieren und zu Farbstoffen kuppeln lassen. In der Konstitution sind diese Carbonsäuren den Sulfonsäuren der Patente 565 478 und 568 131 analog.

Beispiel 1

47,2 Teile 1·4-di-(4'-nitrobenzoylamino)-benzol-2-carbonsaures Natrium, erhalten durch Umsetzung von 1·4-Diaminobenzol-2-carbonsäure mit 4-Nitrobenzoylchlorid, werden in Wasser suspendiert, mit überschüssigem Natriumhydroxyd und 23,5 Teilen wasserfreiem Natriumsulfid versetzt und einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gerührt. Das Reaktionsprodukt wird abgepreßt und durch Um-

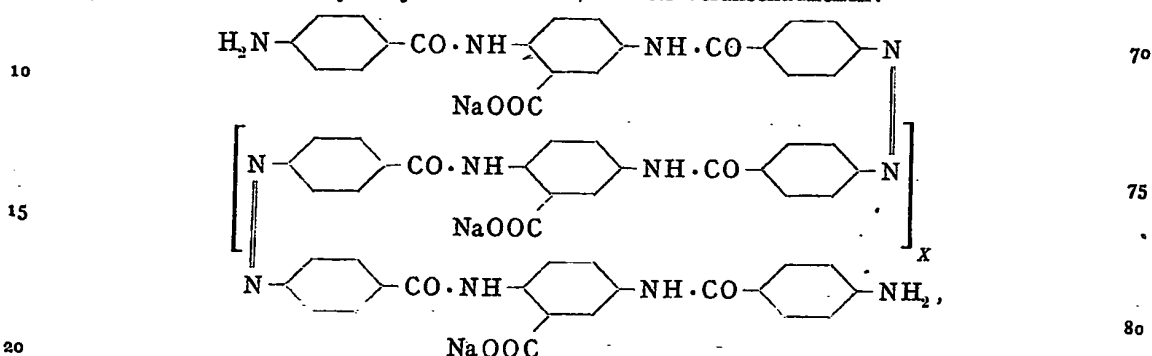
*) Von dem Patentsucher ist als der Erfinder angegeben worden:

Dr. Werner Lange in Dessau-Ziebigk.

lösen aus Wasser gereinigt. Man erhält 20 Teile eines orangefarbenen Pulvers, das sich in heißem Wasser mit grüngelber Farbe löst. Die Farbe der auf Fließpapier gegossenen Lösung ist lebhaft grüngelb, wird durch Essigsäure nicht verändert, wird durch Mineralsäure hellgelb, durch Natriumhydroxyd rötlich. Aus

der Lösung scheidet sich der Körper beim Abkühlen teilweise flockig ab. Durch Salzsäure wird er aus der Lösung in gelben gelatinösen Klümpchen gefällt. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich grüngelb.

Die Konstitution läßt sich etwa durch folgende Formel veranschaulichen:



worin $X = 0$ oder eine ganze Zahl bedeutet und statt $-\text{N}=\text{N}-$ auch $-\text{N}-\text{N}-$ stehen kann.

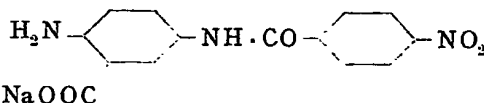
kräftiges grünstichiges Gelb, das waschecht und lichtecht ist.

Der Körper zieht mit hellgelber Farbe auf Baumwolle und liefert durch Diazotieren und Kuppeln mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon ein

Statt Schwefelnatrium können auch andere Reduktionsmittel, wie Zinkstaub und Essigsäure, gemäß dem Hauptpatent, Beispiel 1, angewandt werden.

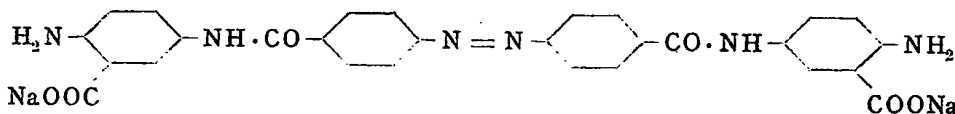
Beispiel 2

32,3 Teile 1-amino-4-(4'-nitrobenzoylamino)-benzol-2-carbonsaures Natrium



erhalten durch Kondensation von 1 Mol. 1-4-Diaminobenzol-2-carbonsäure mit 1 Mol. 4-Nitrobenzoylchlorid bei Gegenwart eines säurebindenden Mittels, werden, in Wassersuspension, mit 20 Teilen Natriumhydroxydlösung 40° Bé und einer Lösung von 12 Teilen Natriumsulfid versetzt. Man rührt mehrere Stunden bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur, preßt die entstandene Verbindung ab und reinigt sie durch

Umlösen aus Wasser. Man erhält 21 Teile eines bräunlichen, in heißem Wasser ziemlich schwer löslichen Pulvers. Die Lösung scheidet beim Abkühlen Flocken ab. Salzsäure fällt graugelbe Flocken. Die auf Fließpapier gegossene Lösung zeigt die im Beispiel 1 angeführten Reaktionen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb. Es liegt die Azoverbindung der

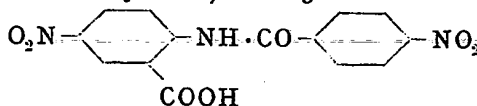


oder die entsprechende Azoxyverbindung vor. Sie zieht gut mit hellgelber Farbe auf Baumwolle

und gibt, auf der Faser diazotiert und mit Phenylmethylpyrazolon gekuppelt, ein kräftiges Gelb

Beispiel 3

33,1 Teile 1-Nitro-4-(4'-nitrobenzoylamino)-benzol-3-carbonsäure

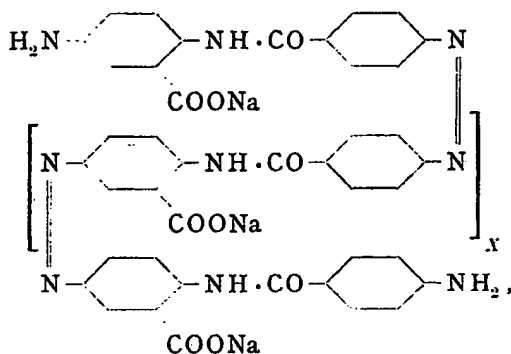


erhalten durch Kondensation von 1-Aminobenzol-2-carbonsäure mit 4-Nitrobenzoylchlorid

und nachfolgende Nitrierung (Schmelzpunkt unkor. 220 bis 222°, fast unlöslich in Wasser,

schwer löslich in Alkohol, Aceton) werden in etwa 750 Teilen Wasser verrührt, mit 100 Teilen Natriumhydroxydlösung 40° Bé und 24 Teilen Natriumsulfid versetzt und bei Zimmertemperatur einige Stunden gerührt. Nach Zugabe von Salz wird das entstandene Reduktionsprodukt von der Lösung in üblicher Weise getrennt und durch Umlösen aus Wasser gereinigt. Man erhält 24 Teile eines orange-

farbenen Pulvers, das sich in heißem Wasser leicht mit kräftig gelber Farbe löst. Die Lösung gelatiniert in der Kälte. Salzsäure gibt eine gelbe kolloidale Fällung. Auf Fließpapier zeigt die Lösung die im Beispiel 1 angeführten Reaktionen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb. Für den Körper kann etwa die Konstitution angenommen werden:



worin $X = 0$ oder eine ganze Zahl bedeutet und statt $-\text{N}=\text{N}-$ auch $-\text{N}-\text{N}-$ stehen kann.

Der Körper zieht mit hellgelber Farbe auf

Baumwolle und gibt, auf der Faser diazotiert und mit Phenylmethylpyrazolon entwickelt, ein rötliches Gelb, mit 2-Oxynaphthalin ein Scharlach.

PATENTANSPRUCH:

Abänderung des Verfahrens zur Darstellung von auf die Baumwolle ziehenden und auf der Faser diazotierbaren Verbindungen gemäß Hauptpatent 565 478 und Zusatzpatent 568 131, dadurch ge-

kennzeichnet, daß man die Sulfonsäuren durch die entsprechenden Carbonsäuren aromatischer Diaminverbindungen, ausgenommen die o-Diaminverbindungen, ersetzt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)